

Request Form for Translation

U. S. Serial No. : 09/939643

Requester's Name: Hai Vo

Hai Vo

Phone No. : 605-4426

Fax No. :

Office Location: 11B33

Art Unit/Org. : 1771

Group Director:

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: 09/23/02

Date Needed By: 10/01/02

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.



PTO 2002-4986

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Pla.
Room 2C

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. Patent Document No. JP-7-39506
Language Japanese
Country Code
Publication Date
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. Article Author _____
Language _____
Country _____

3. Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference): E-mailed
 Delivery to nearest EIC/Office Date: 10-22-02 (STIC Only)
 Call for Pick-up Date: (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: _____

Date assigned: _____

Date filled: _____

Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____

Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 9-14-02

PTO estimated words: 16

Number of pages: 16

In-House Translation Available: Yes

In-House: _____

Translator: _____

Assigned: _____

Returned: _____

Contractor: NVV

Name: S

Priority: S

Sent: 9-14-02

Returned: 9-27-02

To assist us in providing most cost effective service please answer these questions

Will you accept an English Language Equivalent?

Yes (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review your document prior to having a complete written translation?

Yes (Yes/No)

Check here if Machine Translation is not acceptable (It is the default for Japanese '93 and onwards with avg 5 day turnaround after receipt) (Yes/No)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-39506

(24) (44)公告日 平成7年(1995)5月1日

(51) Int.Cl. ⁶ C 08 J 9/36 C 08 F 299/06	識別記号 CFF MRW	庁内整理番号 7310-4F	F I	技術表示箇所
---	--------------------	-------------------	-----	--------

請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号	特願昭63-244340
(22)出願日	昭和63年(1988)9月30日
(65)公開番号	特開平2-92912
(43)公開日	平成2年(1990)4月3日

(71)出願人	99999999 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
(72)発明者	林 俊一 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社名古屋研究所内
(72)発明者	藤村 浩史 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社名古屋研究所内
(74)代理人	弁理士 内田 明 (外3名)

審査官 井出 隆一

(56)参考文献 特開 昭60-36538 (J P, A)

(54)【発明の名称】 形状記憶ポリマー発泡体

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤をモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=2.00～1.10:1.00:1.00～0.10で配合し、発泡剤を添加してプレポリマー法により合成したポリウレタン発泡体であつて、ポリマーの末端には[NCO]と[OH]をほぼ等量含有し、-50～60℃の範囲のガラス転移点及び3～50重量%の結晶化度を有する形状記憶ポリウレタン発泡体を、ポリマーのガラス転移点を越える温度で圧縮変形した後、ガラス転移点以下の温度で固定して得る変形形状と、再びガラス転移点を越える温度に昇温して当初の形状に復帰させる成形形状とを採ることのできる形状記憶ポリマー発泡体。

【発明の詳細な説明】

2

(産業上の利用分野)

本発明は、形状記憶性を有するポリマー発泡体に関する。

(従来の技術)

従来、内部に気泡構造組織を有するポリウレタンフォームに代表されるポリマー発泡体は、弾力性、断熱性等のフォーム特有の性質を利用したいいろいろの製品が市販されている。これらのフォームは現場施工の場合を除いて、予め、一定の形状に成形されたフォームを、そのままの形状で使用に供されてきた。

一方、通常のポリマー成形体の中には、成形形状と変形形状とを温度操作で使い分ける形状記憶ポリマー成形体が提案されている。

形状記憶ポリマー成形体は、ポリマーのガラス転移点以上、成形温度未満の温度で変形を加え、その形状を保持

した状態でガラス転移点以下まで冷却することにより、変形形状を固定し、また、ガラス転移点以上で成形温度未満の温度に加熱することにより、元の成形形状を回復するもので、温度操作により変形形状と成形形状を使い分けることのできるものである。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、ポリマー発泡体は、内部に大量の気泡を有するために、重量に対して体積が極めて大きく、例えば、工場で発泡体を製造して使用現場に搬送する場合には、その大きな体積が搬送の支障となる。このような場合には、搬送時には小さな体積となり、使用時には所定の大きさの本来の発泡体を得ることができれば極めて有効である。

しかし、このような変形形状と成形形状をその用途に応じて使い分けることができる形状記憶ポリマー発泡体は、未だ、提案されていない。

本発明は、かかる形状記憶性を備えたポリマー発泡体を提案しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤をモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=2.00～1.10:1.00:1.00～0.10で配合し、発泡剤を添加してプレポリマー法により合成したポリウレタン発泡体であって、ポリマーの末端には[NCO]と[OH]をほぼ等量含有し、-50～60℃の範囲のガラス転移点及び3～50重量%の結晶化度を有する形状記憶ポリウレタン発泡体を、ポリマーのガラス転移点を越える温度で圧縮変形した後、ガラス転移点以下の温度で固定して得る変形形状と、再びガラス転移点を越える温度に昇温して当初の形状に復帰させる成形形状とを探ることのできる形状記憶ポリマー発泡体である。

(作用)

本発明の形状記憶ポリマー発泡体は、従来の発泡成形体の形状の外に、圧縮変形固定した第2の形状をとることができる。特に、開放気泡構造組織を有するポリマー発泡体においては、内部気泡を排出して比較的小さな力で大きな変形をもたらすことができる。また、独立気泡構造組織を有するポリマー発泡体においては、気泡内の気体を圧縮して変形固定すれば、形状回復時に気体が膨張するために回復速度を飛躍的に速めることができる。そして、この2つの形状において、弾性率を初めとする種々の物性を選択することができる。

このように、2つの形状及びその形状における物性を使い分けることにより、形状記憶ポリマー発泡体を種々の用途に適用することができる。特に、ポリマーのガラス転移点を室温付近に設定した発泡体については、身近な加熱手段、例えば、ドライヤー等を用いて、使用者の好みの形状に隨時簡単に変形固定することができる。

このポリマーは、末端には余剰の[NCO]を実質的に含

有しないので、剛直な架橋を形成するアロファネート結合を抑えることができ、加工性の自由度を有する可塑性鎖状ポリマーを得ることができる。また、過度の結晶化度を付与することにより、この鎖状ポリマーに対して必要とされる弾性率を付与することができる。

本発明のポリマーの結晶化度は3～50重量%の範囲にある。結晶化度が3重量%以下とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が小さくなり、結晶化度が50重量%以上とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が高くなつて、ガラス転移点前後±10℃の温度での弾性率の比が小さくなる。

このポリマーに使用可能な原料を次に例示するが、これに限定されるものではない。

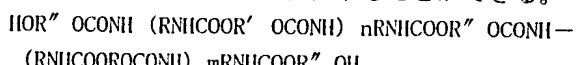
まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式でOCN-R-NCOと表記することができ、Rにはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2.4-トリエンジイソシアネート、4.4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の4.4'-ジフェニルメタ

20 ニジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

2官能のポリオールの例としては、一般式でHO-R'-OHと表記することができ、R'にはベンゼン環を1、2個有するものと有しないもの、更には上記の2官能のポリオールに対して2官能のカルボン酸若しくは環状エーテルを反応させた生成物など、いずれも使用可能であり、具体的には、ポリプロピレングリコール、1.4-ブタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

活性水素基を含む2官能の鎖延長剤の例としては、一般式でHO-R''-OHで表記することができ、R''には(CH₂)_n基、ベンゼン環を1、2個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、エチレングリコール、1.4-ブタングリコール、ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン、ビスフェノール-A+エチレンオキサイド、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

これらの原料から合成したポリウレタンエラストマーは、一般式で次のように表記することができる。



$$m=1\sim 16, n=0\sim 16.$$

これらのポリウレタンの製造例を以下に示す。イソシアネート成分とポリオール成分を第1表に記載のように配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、鎖延長剤を第1表の配合で添加し、120℃で10時間加熱することによりキュアリングを施し、弹性記憶ポリウレタンを得た。このポリウレタンの基本的物性は第1表の通りである。表中のTgはガラス転移点(℃)であり、差動走

差形熱量計により求めた。 E/E' は（ガラス転移点より10°C低い温度における引張弾性率）／（ガラス転移点より10°C高い温度における引張弾性率）を示す。また、結晶化度（重量%）は、X線回折法により測定した。

発泡方法は、従来のプレポリマーを経て発泡させるコンベンショナル法、フロス法等を用いることができる。

発泡剤は、化学的な分解によってガスを発生する分解形発泡剤と、化学的変化なしに揮発する蒸発形発泡剤があり、いずれも使用することができる。分解形発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ほう水素化ナトリウム、水と反応して水素を発生する軽金属等の無機系発泡剤、及び、トリクロロモノフロロメタン、トリクロロトリフロロエタン、塩化メチレン、アンジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等の有機系発泡剤を挙げることができる。また、蒸発形発泡剤としては、圧縮窒素ガス、トリクロロモノフルオロメタン等を挙げることができる。

(実施例)

イソシアネート成分とポリオール成分を下表に記載のよ

うに配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、次いで、鎖延長剤及び発泡剤を下表を配合で添加し、加熱することによりキュアリングを施し、形状記憶ポリウレタンフォームを得た。発泡剤はトリクロロモノフロロメタン（沸点23.8°C）をポリウレタン100部に対して20部配合した。

このポリウレタンフォームは、20倍に膨張しており、基本的物性は下表の通りである。表中のTgは、ガラス転移点（°C）を示す。また、結晶化度（重量%）は、X線回折法により測定した。

次に、内径15cmの狭部と外径10cmの配管の間に下表の例38のポリウレタンフォームの断熱材を施工する実験を行った。配管の外径より若干小さな内径9.5cmで、厚さ4cmの円筒状のポリウレタンフォームを用意し、その中に配管を挿入してから、ポリウレタンフォームを約50°Cに加熱して外部から圧力を加え、断熱材の直径を12cmに保ちながら、室温まで冷却してそのまま固定した。この配管を狭部に挿入し、配管内部に約50°Cの加熱ガスを送って、断熱材を元の形状に復帰させた。この結果、ポリウレタンフォームの弾力性により、断熱材は狭部と完全に密着し、配管を狭部内に保持することができた。

第 1 表

			分子量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料 および モル 配合比	ジイソシアネート	2,4-トルエンジイソシアネート	174	1.5			1.5						
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250					1.5			1.5	1.5	1.5
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290						1.5				
		同上	303		1.5	1.5							
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168							1.5			
ポリ オール	ポリプロピレングリコール	400											
		700			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		1000		0.88									
		600											
		1000											
		2000											
		650											
		850											
		1000											
		600											
鎖延長剤	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	800	1.0										
		エチレングリコール	62							0.51			
		1,4-ブタングリコール	90	0.51							0.51		
		ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン	198										
		ビスフェノール-A+エチレンオキサイド	327										
		同上	360		0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51			
物性測定値	Tg E/E' 結晶化度	(°C)	24	-10	15	-11	14	16	-45	9	6	12	
			170	73	69	23	129	133	20	117	128	97	
		(wt%)		20	20	30			25				

		分子量	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
原料 および モル 配合比	ジイ ソシ アネ ート	2,4-トルエンジイソシアネート	174									
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.5	1.5	1.5	1.2	1.8	1.35	1.35	1.35	1.35
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290									
		同上	303									
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168									
ポリ オール	ポリプロピレングリコール	400										
	同上	700	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0				
	同上	1000							1.0			
	1,4-ブタングリコールアジペート	600								1.0		
	同上	1000								1.0		
	同上	2000									1.0	
	ポリテトラメチレングリコール	650										
	同上	850										
	同上	1000										
	ポリエチレングリコール	600			1.0							
鎖延長剤	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	800										
	エチレングリコール	62										
	1,4-ブタングリコール	90										
	ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン	198		0.51								
	ビスフェノール-A+エチレンオキサイド	327	0.51			0.21	0.81	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
	同上	360										
物性測定 値	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	360										
	Tg (°C)	16	-7	-6	-4		25	5	-22	10	-18	-45
	E/E'		111	49	12	105	53	37	81	100	29	30
結晶化度 (wt%)			20	30			20	25			25	25

			分子量	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
原料およびモル配合比	ジイソシアネート	2,4-トルエンジイソシアネート	174								1.5	1.4	1.3	1.2
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.35	1.35	1.35	1.5	1.5	1.35					
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290											
		同上	303											
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168											
ポリオール	ポリオール	ポリプロピレングリコール	400							1.0				
		同上	700					1.0	1.0					
		同上	1000											
		1,4-ブタングリコールアジペート	600											
		同上	1000											
		同上	2000											
		ポリテトラメチレングリコール	650	1.0										
		同上	850		1.0									
		同上	1000			1.0								
		ポリエチレングリコール	600											
錫延長剤	錫延長剤	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	800							1.0	1.0	1.0	1.0	
		エチレングリコール	62											
		1,4-ブタングリコール	90											
		ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン	198							0.51	0.41	0.31	0.21	
		ビスフェノール-A+エチレンオキサイド	327	0.36	0.36	0.36	0.43	0.35	0.36					
		同上	360											
物性測定値	Tg (°C)		-18	-30	-38	5	8	23	26	21	19	19		
	E/E'		33	18	40	33	100	126	140	125	108	101		
	結晶化度 (wt%)		25	25		25	15	15	10	15	15	15		

			分子量	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
原料 お よ び モ ル 配 合 比	ジイ ソシ アネ ート	2,4-トルエンジイソシアネート	174			1.5							
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.59	1.68		1.3	1.7	1.59	1.68	1.5	1.5	1.81
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290										
		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168										
ポリ オーラ	ポリ オーラ	ポリプロピレングリコール	400										
		同上	700	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0			
		同上	1000										
		1,4-ブタングリコールアジペート	600										
		同上	1000										
		同上	2000										
		ポリテトラメチレングリコール	650										
		同上	850										
		同上	1000										
		ポリエチレングリコール	600										
鎖延長剤	鎖延長剤	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	800			1.0					1.0	1.0	1.0
		エチレングリコール	62				0.31	0.71	0.51	0.51			
		1,4-ブタングリコール	90								0.51		
		ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン	198			0.51						0.51	0.81
		ビスフェノール-A+エチレンオキサイド	327										
		同上	360	0.51	0.51								
		ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	360										
物性測定値	Tg (°C)		10	11	22	2	15	11	12	35	40	48	
	E/E'		126	126	107	83	122	100	135	124	138	152	
	結晶化度 (wt%)		15	20	15	20	15	15	10	10	5	5	

(発明の効果)

本発明は、上記の構成を採用することにより、成形形状の外に、所定の変形形状を採ることができ、簡単な加熱操作により、成形形状に復帰させることができる。特に、形状記憶ポリマー発泡体の開放気泡を内包させるときには、小さな圧力で大きな変形をもたらすことができ

るので、大きな変形量とその間の物性の変化を活用して幅広く利用することができる。また、独立気泡を内包させた形状記憶ポリマー発泡体は、変形時に気泡内のガスを圧縮して固定することにより、形状回復速度を高めることができ、優れた回復動作性を活用することもできる。

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19) 【発行国】
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUINGCOUNTRY]
Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】
特許公報 (B2)

Patent gazette (B2))

(11) 【公告番号】
特公平7-39506

(11)[Public-notice number]
Japanese-Patent-Publication-No. 7-39506

(24)(44) 【公告日】
平成7年(1995)5月1日

(24)(44)[Public-notice day]
May 1st, Heisei 7 (1995)

(54) 【発明の名称】
形状記憶ポリマー発泡体

(54)[TITLE]
Shape memory polymer foam

(51) 【国際特許分類第6版】
C08J 9/36 CFF 7310-
4F
C08F299/06 MRW

(51)[IPC]
C08J 9/36 CFF 7310-4F
C08F299/06 MRW

【請求項の数】 1

[NUMBEROFCLAIMS] One

【全頁数】 7

[NUMBEROFPAGES] Seven

(21) 【出願番号】
特願昭63-244340

(21)[APPLICATIONNUMBER]
Japanese Patent Application No. 63-244340

(22) 【出願日】
昭和63年(1988)9月3
0日

(22)[DATEOFFILING]
September 30th, Showa 63 (1988)

(65) 【公開番号】
特開平2-92912

(65)[Laid-open (Kokai) number]
Unexamined Japanese Patent 2- 92912

(43) 【公開日】
平成2年(1990)4月3日

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]
April 3rd, Heisei 2 (1990)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】
9 9 9 9 9 9 9 9

[IDCODE]
999999999

【氏名又は名称】
三菱重工業株式会社

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

【住所又は居所】
東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 林 俊一

Shunichi Hayashi

【住所又は居所】
愛知県名古屋市中村区岩塚町字
高道1番地 三菱重工業株式会
社名古屋研究所内

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 藤村 浩史

Hiroshi Fujimura

【住所又は居所】
愛知県名古屋市中村区岩塚町字
高道1番地 三菱重工業株式会
社名古屋研究所内

[ADDRESS]

(74) 【代理人】

(74)[PATENTAGENT]

【弁理士】

[PATENTATTORNEY]

【氏名又は名称】
内田 明 (外3名)

Akira Uchida (et al.)

【審査官】 井出 隆一

[EXAMINER] Ryuichi Idei

(56) 【参考文献】

(56)[References]

【文献】

特開昭60-36538 (JP,
A)

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤をモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=2.00～1.10:1.00:1.00～0.10で配合し、発泡剤を添加してプレポリマー法により合成したポリウレタン発泡体であって、ポリマーの末端には[NCO]と[OH]をほぼ等量含有し、-50～60°Cの範囲のガラス転移点及び3～50重量%の結晶化度を有する形状記憶ポリウレタン発泡体を、ポリマーのガラス転移点を越える温度で圧縮変形した後、ガラス転移点以下の温度で固定して得る変形形状と、再びガラス転移点を越える温度に昇温して当初の形状に復帰させる成形形状とを探ることのできる形状記憶ポリマー発泡体。

【発明の詳細な説明】**(産業上の利用分野)**

本発明は、形状記憶性を有するポリマー発泡体に関する。

(従来の技術)

従来、内部に気泡構造組織を有するポリウレタンフォームに代表されるポリマー発泡体は、弾力性、断熱性等のフォーム特有の性質を利用したいろいろの製

[Literature]

Unexamined Japanese Patent 60-36538 (JP,
A))

[CLAIMS]**[CLAIM 1]**

A shape memory polymer foam which is a polyurethane foam produced by blending a difunctional diisocyanate and a difunctional polyol with a difunctional chain extender containing an active hydrogen group, whose molar ratio is 2.00-1.10:1.00:1.00-0.10, adding a foam agent thereto, and synthesizing the mixture by the prepolymer method, wherein the shape memory polyurethane foam containing approximately equal amounts of [NCO] and [OH] at the terminals of the polymer and having a glass transition point in the range of -50.degree. to 60.degree. C. and a crystallinity of 3-50 wt % can take on a deformed shape obtained by compressing and deforming at a temperature higher than the glass transition point of the polymer and fixing at a temperature lower than the glass transition point, and a molded shape obtained by heating again to a temperature higher than the glass transition point until its original shape is recovered.

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]**(INDUSTRIAL APPLICATION)**

This invention relates to the polymer foam which has shape memory property.

(PRIOR ART)

Conventionally, various products with which the polymer foam represented by the polyurethane foam which has a foam structure inside utilized springiness and the characteristic peculiar to the foam of insulating etc. are marketed.

These foams exclude the case of on-site

品が市販されている。これらのフォームは現場施工の場合を除いて、予め、一定の形状に成形されたフォームを、そのままの形状で使用に供されてきた。

一方、通常のポリマー成形体の中には、成形形状と変形形状とを温度操作で使い分ける形状記憶ポリマー成形体が提案されている。

形状記憶ポリマー成形体は、ポリマーのガラス転移点以上、成形温度未満の温度で変形を加え、その形状を保持した状態でガラス転移点以下まで冷却することにより、変形形状を固定し、また、ガラス転移点以上で成形温度未満の温度に加熱することにより、元の成形形状を回復するもので、温度操作により変形形状と成形形状を使い分けることのできるものである。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、ポリマー発泡体は、内部に大量の気泡を有するため、重量に対して体積が極めて大きく、例えば、工場で発泡体を製造して使用現場に搬送する場合には、その大きな体積が搬送の支障となる。このような場合には、搬送時には小さな体積となり、使用時には所定の大きさの本来の発泡体を得ることができれば極めて有効である。

しかし、このような変形形状と成形形状をその用途に応じて使い分けることができる形状記憶ポリマー発泡体は、未だ、提案されていない。

本発明は、かかる形状記憶性を備えたポリマー発泡体を提案し

construction.

Use has used for the foam previously formed by fixed form by form as it is.

On the one side, in the usual polymer molding, the shape memory polymer molding which uses a moulding shape and a deformation shape properly by temperature operation is proposed.

As for the shape memory polymer molding, A deformation is added at the temperature of less than compaction temperature more than the glass transition point of a polymer. A deformation shape is fixed by cooling below to a glass transition point, where the shape is kept. Moreover, an original moulding shape is recovered by heating to the temperature of less than compaction temperature above a glass transition point.

A deformation shape and a moulding shape can be properly used by temperature operation.
(PROBLEM ADDRESSED)

By the way, since a polymer foam has a lot of foam inside, its volume is very great with respect to a weight. For example, in producing a foam at a plant and conveying in the usage field, the big volume serves as the trouble of conveyance.

In such a case, at the time of conveyance, it becomes a small volume.

It is very valid if the inherent foam of a prescribed size can be obtained at the time of usage.

However, the shape memory polymer foam which can use such a deformation shape and a moulding shape properly depending on the application is not yet proposed.

This invention tends to propose the polymer foam equipped with such shape memory property.

(SOLUTION OF THE INVENTION)

This invention blends an bifunctional diisocyanate, an bifunctional polyol, and the bifunctional chain extender containing an active hydrogen group by diisocyanate:polyol:chain extender =2.00-1.10:1.00:1.00-0.10 (being molar ratio).

A foaming agent is added. It is the



ようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤をモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤 = 2.00～1.10:1.00:1.00～0.10で配合し、発泡剤を添加してプレポリマー法により合成したポリウレタン発泡体であって、ポリマーの末端には [NCO] と [OH] をほぼ等量含有し、-50～60℃の範囲のガラス転移点及び3～50重量%の結晶化度を有する形状記憶ポリウレタン発泡体を、ポリマーのガラス転移点を越える温度で圧縮変形した後、ガラス転移点以下の温度で固定して得る変形形状と、再びガラス転移点を越える温度に昇温して当初の形状に復帰させる成形形状とを探ることのできる形状記憶ポリマー発泡体である。

(作用)

本発明の形状記憶ポリマー発泡体は、従来の発泡成形体の形状の外に、圧縮変形固定した第2の形状をとることができる。特に、開放気泡構造組織を有するポリマー発泡体においては、内部気泡を排出して比較的小さな力で大きな変形をもたらすことができる。また、独立気泡構造組織を有するポリマー発泡体においては、気泡内の気体を圧縮して変形固定すれば、形状回復時に気体が膨張するために回復速度を飛躍的に速めることができるとなる。そして、この2つの形状において、弾性率を初めと

polyurethane foam synthesized by the prepolymer method, comprised such that containing of [NCO] and the [OH] equivalence is carried out almost at the terminal of a polymer.

After carrying out the compression set of the shape memory polyurethane foam which has the glass transition point of a -50-60 degrees-Celsius range, and the degrees of crystallinity of 3-50 weight%, at the temperature which exceeds the glass transition point of a polymer, it fixes at the temperature below a glass transition point. The deformation shape thus obtained and the moulding shape which raises temperature to the temperature which exceeds a glass transition point again, and is returned to an original shape are taken. It is the shape memory polymer foam of the above.

(Action)

The form memory polymer foam of this invention can take the 2nd form which carried out compression-set fixation, besides the form of the conventional foaming molding.

In the polymer foam which has the open cell structure particularly, the inside foam can be ejected and a big deformation can be brought by relatively small force.

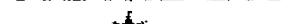
Moreover, in the polymer foam which has a closed-cell structure, if deformation fixation of the gas within the foam is compressed and carried out, in order that a gas may expand at the time of shape recovery, it can recovery speed up greatly.

And, in this two shape, the various physical properties which make an elasticity the start can be selected.

Thus, a shape memory polymer foam can be used for various applications by using properly a two shape and the physical property in the shape.

Particularly about the foam which set up the glass transition point of a polymer near the room temperature, deformation fixation can be simply carried out at any time at the shape of a user's taste using familiar heating means, for example, dryer etc.

Since this polymer does not contain surplus [NCO] substantially at the terminal, it can



する種々の物性を選択することができる。

このように、2つの形状及びその形状における物性を使い分けることにより、形状記憶ポリマー発泡体を種々の用途に適用することができる。特に、ポリマーのガラス転移点を室温付近に設定した発泡体については、身近な加熱手段、例えば、ドライヤー等を用いて、使用者好みの形状に隨時簡単に変形固定することができる。

このポリマーは、末端には余剰の [NCO] を実質的に含有しないので、剛直な架橋を形成するアロファネート結合を抑えることができ、加工性の自由度を有する可塑性鎖状ポリマーを得ることができる。また、過度の結晶化度を付与することにより、この鎖状ポリマーに対して必要とされる弾性率を付与することができる。

本発明のポリマーの結晶化度は3～50重量%の範囲にある。結晶化度が3重量%以下とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が小さくなり、結晶化度が50重量%以上とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が高くなつて、ガラス転移点前後±10℃の温度での弾性率の比が小さくなる。

このポリマーに使用可能な原料を次に例示するが、これに限定されるものではない。

まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式で OCN-R-NCO と表記することができ、Rにはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しない

restrain the allophanate coupling which forms a rigid cross-linking. The plastic linear polymer which has the freedom of processability can be obtained.

Moreover, the elasticity made necessary with respect to this linear polymer can be provided by providing too much degrees of crystallinity.

There is a degrees of crystallinity of the polymer of this invention in the range of 3-50 weight%.

If a degrees of crystallinity considers as 3 weight% or less, rubber elasticity will become small at the temperature more than a glass transition point.

If a degrees of crystallinity considers as 50 weight % or more, rubber elasticity will become higher at the temperature more than a glass transition point. The ratio of the elasticity in glass-transition-point front-and-back +/-10 degrees-Celsius temperature becomes small.

Next, the raw material which can be used to this polymer is illustrated.

However, it is not limited to this.

First, as an example of an bifunctional isocyanate, it can declare as OCN-R-NCO by the general formula. There are that which has a 1 or 2 benzene ring, and a thing which does not have one at all in R.

However, all can be used. Specifically, 2,4-triene diisocyanate, a 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, the 4,4'-diphenylmethane diisocyanate of carbodiimide modification, a hexamethylene diisocyanate, etc. can be mentioned.

As an example of an bifunctional polyol, it can declare as HO-R'-OH by the general formula. As R', that which has a 1 or 2 benzene ring, and the thing which does not have one, furthermore the product formed by reacting an bifunctional carboxylic acid or cyclic ether with respect to the bifunctional polyol above are mentioned. All can be used.

Specifically, polypropylene glycol, 1,4-butane glycol adipate, poltetra-methylene glycol, polyethyleneglycol, bis phenol-A+ propylene oxide, etc. can be mentioned.

As an example of the bifunctional chain

ものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2.4-トリアエンジイソシアネート、4.4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の4.4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

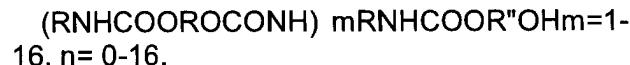
2官能のポリオールの例としては、一般式で $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$ と表記することができ、 R' にはベンゼン環を1、2個有するものと有しないもの、更には上記の2官能のポリオールに対して2官能のカルボン酸若しくは環状エーテルを反応させた生成物など、いずれも使用可能であり、具体的には、ポリプロピレングリコール、1.4-ブタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

活性水素基を含む2官能の鎖延長剤の例としては、一般式で $\text{HO}-\text{R}''-\text{OH}$ で表記することができ、 R'' には $(\text{CH}_2)_n$ 基、ベンゼン環を1、2個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、エチレングリコール、1.4-ブタングリコール、ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン、ビスフェノール-A+エチレンオキサイド、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができ。

これらの原料から合成したポリウレタンエラストマーは、一般式で次のように表記することができる。

extender containing an active hydrogen group, it can declare by $\text{HO}-\text{R}''-\text{OH}$ by the general formula. All, such as 1 and the group which it has 2 piece, can use n sets and a benzene ring to $\text{R}'' (\text{CH}_2)$. Specifically, an ethylene glycol, 1.4-butane glycol, a bis (2-hydroxy ethyl) hydroquinone, bis phenol-A+ ethylene oxide, bis phenol-A+ propylene oxide, etc. can be mentioned.

The polyurethane elastomer synthesized from these raw materials can be declared as follows by the general formula.



The manufacture example of these polyurethanes are shown below.

An isocyanate component and a polyol component are blended with a Table 1 like description. It is reacted in the absence of catalyst, and a prepolymer is synthesized.

A chain extender is added by blending of a Table 1.

By heating for 10 hours by 120 degrees-Celsius, the curing was given and the elastic memory polyurethane was obtained.

The fundamental physical property of this polyurethane is as a Table 1.

T_g in a table is a glass transition point (degrees-Celsius).

It was calculated with the differential scanning form calorimeter.

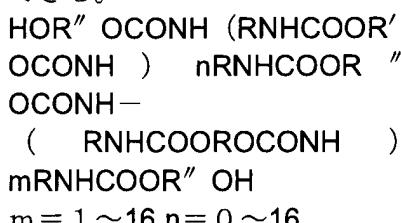
E / E' shows (modulus of elongation at a 10 degree Celsius lower temperature than glass transition point) / (modulus of elongation at a 10 degrees-Celsius higher temperature than glass transition point).

Moreover, the degrees of crystallinity (weight%) was measured with the X ray diffraction method.

The conventional method made to foam through the conventional prepolymer, a froth method, etc. can be used for the foam method.

As foaming agent, there are a resoluble-type foaming agent which generates gas by chemical decomposition, and an evaporated

できる。



これらのポリウレタンの製造例を以下に示す。イソシアネート成分とポリオール成分を第1表に記載のように配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、鎖延長剤を第1表の配合で添加し、120°Cで10時間加熱することによりキュアリングを施し、弾性記憶ポリウレタンを得た。このポリウレタンの基本的物性は第1表の通りである。表中のTgはガラス転移点(°C)であり、差動走査形熱量計により求めた。E/E'は(ガラス転移点より10°C低い温度における引張弾性率)/(ガラス転移点より10°C高い温度における引張弾性率)を示す。また、結晶化度(重量%)は、X線回折法により測定した。

発泡方法は、従来のプレポリマーを経て発泡させるコンベンショナル法、フロス法等を用いることができる。

発泡剤は、化学的な分解によってガスを発生する分解形発泡剤と、化学的変化なしに揮発する蒸発形発泡剤とがあり、いずれも使用することができる。分解形発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ほう水素化ナトリウム、水と反応して水素を発生する軽金属等の無

type foaming agent which volatilizes to a chemical no change.

All can be used.

As a resolvable-type foaming agent, inorganic-type foaming agents, such as a sodium bicarbonate, an ammonium carbonate, an ammonium bicarbonate, an ammonium nitrite, an azide compound, way sodium hydride, and the light metal which reacts with water and generates hydrogen, and, organic-type foaming agents, such as trichloro mono fluoro methane, a trichloro tri fluoro ethane, a methylene chloride, an azodicarbonamide, azobis formamide, and an N,N'-dinitrosopentamethylenetetramine, can be mentioned.

Moreover, as an evaporated type foaming agent, compression nitrogen gas, trichloro mono fluoro methane, etc. can be mentioned.

(Example)

An isocyanate component and a polyol component are blended (following table like of description). It is made to react in the absence of catalyst and a prepolymer is synthesized. Subsequently, the following table is added a chain extender and a foaming agent by blending.

A curing is given by heating.

The form memory polyurethane foam was obtained.

As the foaming agent, 20 parts (boiling-point 23.8 degrees-Celsius) of trichloro mono fluoro methane were blended with respect to 100 parts of polyurethanes.

This polyurethane foam is expanding 20 times.

A fundamental physical property is as follows.

Tg in a table shows a glass transition point (degrees-Celsius).

Moreover, the degrees of crystallinity (weight%) was measured with the X ray diffraction method.

Next, experiment which constructs the heat insulating material of the polyurethane foam of Example 38 of the following table between piping with a narrow part of with an internal diameter of 15 cms and an outer diameter of 10 cms was carried out.



機系発泡剤、及び、トリクロロモノフロロメタン、トリクロロトリフロロエタン、塩化メチレン、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、N.N'-ジニトロソペントメチレンテトラミン等の有機系発泡剤を挙げることができる。また、蒸発形発泡剤としては、圧縮窒素ガス、トリクロロモノフルオロメタン等を挙げができる。

(実施例)

イソシアネート成分とポリオール成分を下表に記載のように配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、次いで、鎖延長剤及び発泡剤を下表を配合で添加し、加熱することによりキュアリングを施し、形状記憶ポリウレタンフォームを得た。発泡剤はトリクロロモノフロロメタン（沸点 23.8°C）をポリウレタン 100 部に対して 20 部配合した。

このポリウレタンフォームは、20 倍に膨張しており、基本的物性は下表の通りである。表中の T_g は、ガラス転移点 (°C) を示す。また、結晶化度（重量%）は、X線回折法により測定した。次に、内径 15cm の狭部と外径 10cm の配管の間に下表の例 38 のポリウレタンフォームの断熱材を施工する実験を行った。配管の外径より若干小さな内径 9.5cm で、厚さ 4cm の円筒状のポリウレタンフォームを用意し、その中に配管を挿入してから、ポリウレタンフォームを約 50°C に加熱して外部から圧力を加え、断熱材の直径を 12cm に保ちながら、室温まで冷却し

With the internal diameter of 9.5 cms smaller a little than the outer diameter of piping, the polyurethane foam of a cylindrical shape with a thickness of 4 cms is prepared.

After inserting piping into it, a polyurethane foam is heated to about 50 degrees-Celsius. A pressure is applied from the outside. It cooled until it was room temperature, keeping the diameter of a heat insulating material at 12 cms, and it fixed as it is.

This piping is inserted in a narrow part. About 50 degrees-Celsius heating gas was sent to the inner pipe, and the heat insulating material was returned to the original shape. Consequently, a heat insulating material is completely adhered with a narrow part with the springiness of a polyurethane foam.

Piping was able to be kept within the narrow part.

てそのまま固定した。この配管を狭部に挿入し、配管内部に約50℃の加熱ガスを送って、断熱材を元の形状に復帰させた。この結果、ポリウレタンフォームの弾力性により、断熱材は狭部と完全に密着し、配管を狭部内に保持することができた。

第 1 表

			分子量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料およびモル配合比	ジイソシアネート	2,4-トルエンジイソシアネート	174	1.5			1.5						
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250					1.5			1.5	1.5	1.5
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290						1.5				
		同上	303		1.5	1.5							
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168							1.5			
ポリオール	ポリプロピレングリコール	400											
		700			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		1000		0.88									
		600											
		1000											
		2000											
		650											
		850											
		1000											
		600											
錫延長剤	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	800	1.0										
		62								0.51			
		90	0.51								0.51		
		198											
		327											
		360		0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51			0.51
物性測定値	Tg (°C)	24	-10	15	-11	14	16	-45	9	6	12		
	E/E'	170	73	69	23	129	133	20	117	128	97		
	結晶化度 (wt%)		20	20	30			25					



			分子量	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
原料 およ びモ ル 配合比	ジイ ソシ アネ ート	2,4-トルエンジイソシアネート	174										
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.5	1.5	1.5	1.2	1.8	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290										
		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168										
ポリ オール	ポリプロピレングリコール	400											
		同上	700	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0				
		同上	1000							1.0			
		1,4-ブタングリコールアジペート	600								1.0		
		同上	1000									1.0	
		同上	2000										1.0
		ポリテトラメチレングリコール	650										
		同上	850										
		同上	1000										
		ポリエチレングリコール	600			1.0							
鎖延 長剤	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	800											
		エチレングリコール	62										
		1,4-ブタングリコール	90										
		ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン	198		0.51								
		ビスフェノール-A+エチレンオキサイド	327	0.51		0.21	0.81	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	
		同上	360										
		ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	360										
物性測定 値	Tg (°C)		16	-7	-6	-4	25	5	-22	10	-18	-45	
	E/E'		111	49	12	105	53	37	81	100	29	30	
	結晶化度 (wt%)			20	30		20	25			25	25	

			分子量	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
原料 および モル 配合比	ジイ ソシ アネ ート	2,4-トルエンジイソシアネ ート	174							1.5	1.4	1.3	1.2
		4,4'-ジフェニルメタンジイ ソシアネート	250	1.35	1.35	1.35	1.5	1.5	1.35				
		4,4'-ジフェニルメタンジイ ソシアネート(カルボイミド 変性)	290										
		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネ ート	168										
ポリ オール	ポリ オール	ポリプロピレングリコール	400						1.0				
		同上	700				1.0	1.0					
		同上	1000										
		1,4-ブタングリコールアジ ペート	600										
		同上	1000										
		同上	2000										
		ポリテトラメチレングリコー ル	650	1.0									
		同上	850		1.0								
		同上	1000			1.0							
		ポリエチレングリコール	600										
錫延 長剤	錫延 長剤	ビスフェノール-A+プロピ レンオキサイド	800							1.0	1.0	1.0	1.0
		エチレングリコール	62										
		1,4-ブタングリコール	90										
		ビス(2-ハイドロキシエチ ル)ハイドロキノン	198							0.51	0.41	0.31	0.21
		ビスフェノール-A+エチレ ンオキサイド	327	0.36	0.36	0.36	0.43	0.35	0.36				
		同上	360										
		ビスフェノール-A+プロピ レンオキサイド	360										
物性測定 値	Tg (°C)			-18	-30	-38	5	8	23	26	21	19	19
	E/E'			33	18	40	33	100	126	140	125	108	101
	結晶化度 (wt%)			25	25		25	15	15	10	15	15	15

			分子量	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
原料 および モル 配合比	ジイ ソシ アネ ート	2,4-トルエンジイソシアネート	174			1.5							
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.59	1.68		1.3	1.7	1.59	1.68	1.5	1.5	1.81
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290										
		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168										
ポリ オール	ポリ オール	ポリプロピレングリコール	400										
		同上	700	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0			
		同上	1000										
		1,4-ブタングリコールアジペート	600										
		同上	1000										
		同上	2000										
		ポリテトラメチレングリコール	650										
		同上	850										
		同上	1000										
		ポリエチレングリコール	600										
錫延 長剤	錫延 長剤	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	800			1.0					1.0	1.0	1.0
		エチレングリコール	62				0.31	0.71	0.51	0.51			
		1,4-ブタングリコール	90								0.51		
		ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン	198			0.51						0.51	0.81
		ビスフェノール-A+エチレンオキサイド	327										
		同上	360	0.51	0.51								
物性測定 値	Tg (°C)		10	11	22	2	15	11	12	35	40	48	
	E/E'		126	126	107	83	122	100	135	124	138	152	
	結晶化度 (wt%)		15	20	15	20	15	15	10	10	5	5	

Table 1

Row: Molecular weight

Column: Row materials and molar ratio, Measured values of physical properties

Row materials and molar ratio: Diisocyanate, Polyol, Chain extender

Diisocyanate: 2,4-toluene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylmethan diisocyanate (carboimide-modified), same as above, hexamethylene diisocyanate

Polyol: polypropylene glycol, 1,4-butaneglycol adipate, polytetramethylene glycol, polyethylene glycol, bisphenol-A + propylene oxide

Chain extender: ethylene glycol, 1,4-butaneglycol, bis(2-hydroxyethyl)hydroquinone, bisphenol-A + propylene oxide

Measured values of physical properties: crystallinity

(発明の効果)

本発明は、上記の構成を採用することにより、成形形状の外に、所定の変形形状を探ることができ、簡単な加熱操作により、成形形状に復帰させることができる。特に、形状記憶ポリマー発泡体の開放気泡を内包させるとときには、小さな圧力で大きな変形をもたらすことができるのと、大きな変形量とその間の物性の変化を活用して幅広く利用することができる。また、独立気泡を内包させた形状記憶ポリマー発泡体は、変形時に気泡内のガスを圧縮して固定することにより、形状回復速度を高めることができ、優れた回復動作性を活用することもできる。

(Effect of the invention)

This invention can take a prescribed deformation shape besides a moulding shape by adopting constitution of the above. It can be made to reset to a moulding shape by simple heating operation.

When making the open cell of a shape memory polymer foam include particularly, a big deformation can be brought by the small pressure.

Therefore a change of big deformation and a physical property in the meantime can be used, and it can utilize broadly.

Moreover, the shape memory polymer foam in which made the closed cell include can enhance shape recovery speed by compressing gas within the foam and fixing at the time of a deformation. The excellent recovery movement property is also utilizable.

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)